

003494562

WPI Acc No: 82-42524E/198221

Flame resistant soft foam - obtd. from 1,2-polybutadiene resin, aluminium hydroxide photosensitiser and heat decomposable foaming agent

Patent Assignee: TAKIRON CO (TAKI-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Main IPC | Week |
|-----------|------|------|-------------|------|------|----------|------|
|-----------|------|------|-------------|------|------|----------|------|

| | | | | | | | |
|---------------|--|----------|--|--|--|----------|--|
| JP 57063334 A | | 19820416 | | | | 198221 B | |
|---------------|--|----------|--|--|--|----------|--|

Priority Applications (No Type Date): JP 80138444 A 19801002

Patent Details:

| Patent | Kind | Lan | Pg | Filing Notes | Application | Patent |
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|

| | | | | | | |
|---------------|--|--|---|--|--|--|
| JP 57063334 A | | | 6 | | | |
|---------------|--|--|---|--|--|--|

Abstract (Basic): JP 57063334 A

Foam is produced by blending 100 pts. wt. of (1) 1,2- polybutadiene resin contg. (a) photosensitiser and (b) heat-decomposing foaming agent or (1') polymer blend contg. (1) as one component with 150-350 pts. wt. of (2) aluminium hydroxide, irradiating the mixt. with UV rays of 240-400 microns where (1) is used, or 254-400 microns where (1') is used so as to crosslink 1,2-polybutadiene resin. The prod. is heated to above the decompn. temp. of (b) and below 200 deg.C and thereby foaming it. (1) pref. contains above 70% of 1,2-bond and has crystallinity of 10-50% and syndiotactic stereospecificity of above 20%. (1') Pref. comprises 1,2-polybutadiene resin and 10-90 wt.% (of 1,2- polybutadiene resin) of semihard or soft thermoplastic resin such as polyethylene, EVA copolymer, ABS. (a) Pref. is e.g. benzophenone, benzil, acetophenone. (b) is pref. e.g. azodicarbonamide, p-toluenesulphonylhydrazide.

The foam is light wt., has excellent flexibility and touch, and is used as floor, wall, ceiling or adiabatic material.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—63334

⑪ Int. Cl.³
C 08 J 9/06
C 04 B 43/00

識別記号
CEQ

庁内整理番号
7365—4F
7918—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 難燃性軟質発泡体の製造方法

①特 願 昭55—138444

②出 願 昭55(1980)10月2日

⑦発明者 敷波保夫
大阪市東区安土町2丁目30番地
タキロン株式会社内

⑧発明者 畑邦広
大阪市東区安土町2丁目30番地
タキロン株式会社内

⑦発明者 栗田武治
大阪市東区安土町2丁目30番地
タキロン株式会社内

⑧発明者 開発将人
大阪市東区安土町2丁目30番地
タキロン株式会社内

⑨出願人 タキロン株式会社
大阪市東区安土町2丁目30番地

⑩代理人 弁理士 松野英彦

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性軟質発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 光増感剤と熱分解性発泡剤を含有した1,2-ポリブタジエン樹脂100重量部に対して水酸化アルミニウム150～350重量部配合し、240～400nmの紫外線を照射して1,2-ポリブタジエン樹脂を架橋させた後、発泡剤の分解温度以上200℃以下の温度に加熱して発泡させることを特徴とする難燃性軟質発泡体の製造方法。

2. 光増感剤と熱分解性発泡剤を含有した1,2-ポリブタジエン樹脂を一成分とする熱可塑性樹脂のポリマーブレンド100重量部に水酸化アルミニウム150～350重量部配合し、254～400nmの紫外線を照射して1,2-ポリブタジエン樹脂を主体的に架橋させた後、発泡剤の分解温度以上200℃以下の温度に加熱して発泡させることを特徴とする難燃性軟質発

泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は難燃性軟質発泡体の連続的な製造法に関するものであり、その目的とするところは、床材、壁面材、天井材、間仕切り材などの建築内装材、断熱保温材、吸音材、あるいはその他の家具用品などの難燃性を要求される建築材、準建築材などに使用可能であつて、軽量にして極めて柔軟性に富んだ風合、感触の良い難燃性発泡素材を提供することにある。

一般に、無機質化合物は、それ自体難燃乃至不燃性であるけれども硬質であり、多くの研究があるにもかかわらず経済性を含めた意味で実用性のある軟質体は皆無に等しい現状にあるところから、軟質の有機質体を難燃化する研究が盛んに行なわれている。けれども、現在のところ、此種の軟質の難燃性有機質体として汎用なものは、軟質ポリ塩化ビニル発泡体と軟質ポリウレタン発泡体の二種に限定されると云つてよい。

前者の軟質ポリ塩化ビニル発泡体は可塑剤を多量に含むペーストを発泡したものであり、可塑剤の量を増減することで軟質割合を調節するものである。換言すれば硬質のポリマーを可塑剤により軟質化して更に発泡化により軟質の程度を増したものである。しかしながら、斯る発泡体は、ペーストの発泡であるために紙布、アスベスト、離型紙などの支持体上で発泡する必要があること、エンドレスなものとしては一般に10倍程度以下の低倍率体しか得られないこと、可塑剤がマイグレーションして経時または低温時などに硬化したり、高温時にブロッキング^付するなど物性変化が著しいこと、及び燃焼時に有毒な塩素、塩酸ガスを発生すること、などの欠点を有する。

一方、後者の軟質ポリウレタン発泡体は、それ自体軟質である樹脂の発泡体であるため、前者に於ける可塑剤に起因した欠点を免がれる。けれども、ポリウレタン自体は可燃性であり、その難燃化の方法として、燐化合物、有機ハロ

ゲン化合物などの難燃剤及び三酸化アンチモンなどの助剤を添加するか、モノマー成分のポリオール、イソシアネートを予めハロゲンで難燃化したものからポリウレタンを重合するなどの方法が採られているため、該難燃剤が一般に高価なこと、該難燃剤がポリウレタン樹脂との相溶性に劣り製品表面への移行を生じること、耐熱性、耐候性に劣り経時的に変色する場合があること、加熱分解時に有毒ガスを発生すること、人体に接触すると皮膚がかぶれる場合があること、等の欠点があり、真に実用的なものとは云えない。亦、上記の発泡体の他に、低密度ポリエチレンに水酸化アルミニウムを多量に充填し、型内で加圧下に架橋後、除圧して発泡させたものが市販されているが、このものは水酸化アルミニウムの高充填量のために半硬質乃至硬質に属する硬度と剛性を有しており、繰返しの屈曲により容易に亀裂破壊を生ずる。しかも、その製造法はプレスによる加熱加圧発泡であり、非生産的であるためにコスト高となり、これらの

ことから汎用なる用途を築くに至っていない。

以上のように、現在までのところ、難燃性であり、且つソフト感を有する真に実用的な軟質発泡体は、技術的及び経済的な面から欠如している情勢にある。

ところで本発明者らは、1,2-ポリブタジエン樹脂又は之を一成分とする熱可塑性樹脂のポリマーブレンドに光増感剤及び熱分解性発泡剤を混合し、特定波長の紫外線を調整照射して1,2-ポリブタジエンを架橋させ、次いで発泡剤の分解温度以上の所定温度に加熱することによつて、エンドレスの軟質発泡体を連続して製造する方法を既に出願し登録された。(特許第904744号)この方法によつて得られるエンドレス発泡体は、柔軟性に富み、風合・感触のすこぶる良好なものであり、それ自体が可燃性である点を除いては、物性的にも生産性の点においても充分満足し得るものであつた。

そこで本発明者らは、この1,2-ポリブタジエン樹脂又は之を一成分とする熱可塑性樹脂の

ポリマーブレンドの発泡体を難燃化することに着目して種々研究を重ねたが、次のような理由からその研究は困難を極めた。

即ち、第1にこの1,2-ポリブタジエン樹脂は、加熱分解の際、側鎖のビニル基により分子内又は分子間で環化又は橋かけ反応を起して硬化する過程を通つて燃焼するものであるため、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂のように燃焼時に樹脂の溶融塊が発生、成長し、酸素接触性の低下により自燃性が継続困難となつて燃焼が途中で停止する現象を生じ難く、従つてこの1,2-ポリブタジエン樹脂は未架橋のもので自燃量が90%以上、架橋したもので99%以上に達する。更に発泡したものになると未発泡のものよりも酸素接触性がよくなるので一層燃焼し易くなり、このような事実から、その難燃化は他の熱可塑性樹脂に比して遙かに難しいこと；

第2にこの発泡体は、その製造工程上、紫外

線架橋を必須とするものであるが、難燃性を付与し得る一般的な充填剤を配合すると、この充填剤が紫外線を散乱、遮蔽あるいは吸収して内部への透過を防げ、架橋効率を低下させる作用をするため、1,2-ポリブタジエン樹脂100重量部に対する充填剤の配合量が120乃至150重量部までの場合には、気泡を保持するに必要な架橋が行なわれ、厚み10mm程度までの実用価値のある発泡体を得られるとは云うものの、充填剤の配合量が150重量部以上の場合には、紫外線透過が急激に低下し、厚み方向への均一な架橋が行なわれなくなつて全体に架橋不足の状態となり、亦平面的にも充填剤の極部的分散不良によつて至る所で異常膨張を生じて不良品しか得られなくなり、これらのことから充填剤の配合量にはおのずと制限を受け、一般に150重量部以上配合するのは困難であること；

第3に実用価値ある発泡体を得るために充填剤を150重量部までとした場合には、可燃性物質の希釈効果によつて燃焼時のカロリー数が低

減される。そのため、ポリエチレン、ポリプロピレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体などの場合は、樹脂溶解塊を一層生じ難くなつてかえつて易燃性となる傾向が一般に見られる。従つて低充填量の場合は、一般に難燃化の目的とは相反する結果となること；

等の理由から研究は困難を極めたのである。

然るに、本発明者らが更に研究を重ねた結果、難燃性を付与し得る一般の充填剤のうち、水酸化アルミニウムに限つては極めて優れた紫外線透過性を有しており、従つて之を150重量部以上充填しても発泡化に適した架橋度を得られ、満足しうる難燃性を備えた1,2-ポリブタジエン樹脂の軟質発泡体を提供し得ると云う全く新たな知見を得て、本発明を完成するに致つた。即ち本発明は、(1)1,2-ポリブタジエン樹脂100重量部もしくは(2)1,2-ポリブタジエン樹脂を一成分とするポリマーブレンド100重量部に対して水酸化アルミニウムを150～350重量部と光増感剤及び発泡剤を適量加えた組成物に、

(1)の場合240～400m μ 、(2)の場合254～400m μ の紫外線を照射することにより、1,2-ポリブタジエン樹脂を架橋させ、発泡（特に比較的高倍率）に適した粘度特性に改質し、次いで発泡剤の分解温度以上、水酸化アルミニウムの分解温度である200℃以下に加熱することにより、均一微細な気泡を有する極めて柔軟性に富んだ風合、感触の良い難燃性発泡体を連続的に製造するものである。

本発明に使用する1,2-ポリブタジエン樹脂とは、熱安定性が良く、従来の熱可塑性樹脂と同様な成形性を有するものを言う。即ち1,2-結合が約70%以上で比較的高く、結晶化度が10～50%程度で比較的低く、20%以上のシンジオタクチックな立体規則性を有するものを言う。このような1,2-ポリブタジエン樹脂は240m μ より長波長の紫外線をよく透過し、その透過率はポリエチレンのその倍以上の値を示す。そのうえ樹脂自体が側鎖のビニル基に起因して光架橋しやすい性質を有している。

この1,2-ポリブタジエン樹脂に対するブレンド用ポリマーは、1,2-ポリブタジエン樹脂と相溶性のある半硬質乃至軟質の熱可塑性樹脂であればよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル、エチレン-アクリル酸エステル、エチレン-プロピレンなどのエチレン共重合体、ABS、SBRなどのブタジエン共重合体などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせ用いてもよく、その配合割合は1,2-ポリブタジエン樹脂に対して10～90重量%である。

亦、本発明に使用する光増感剤としては、後述の紫外線の特定波長域で増感して1,2-ポリブタジエン樹脂を架橋するものが選ばれる。例えばベンゾフェノン、P、P'-ジメトキシベンゾフェノン、P、P'-ジクロロベンゾフェノン、P、P'-ジメチルベンゾフェノン、アセトフェノン、アセトナフトン、ベンジル、フルオレノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエ

チルエーテルなどの芳香族ケトン類、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド、メチルアントラキノンの芳香族化合物などが挙げられる。これらの光増感剤は、1,2-ポリブタジエン樹脂に対して0.1～5.0重量%の割合で使用される。通常は0.3～1.0重量%の割合で使用されるが、なお充填材量が多い場合にはそれに見合つて増感剤量を多くする必要がある。

亦、発泡剤としては、1,2-ポリブタジエン樹脂及びブレンドポリマーの軟化点以上で且つ水酸化アルミニウムの分解脱水温度である200℃以下の分解温度を有するものを使用する。例えばアゾジカルボンアミド、P-トルエンホルホルヒドロジド、P、P'-オキシビスベンゼンホルホルヒドロジドなど一般的なものを使用できる。

このうち特にP、P'-オキシビスベンゼンホルホルヒドロジドは紫外線の透過と光増感の作用を妨げず、むしろ助長するような作用を示すために、発泡が安定して行なえるような均一

遮蔽等により紫外線透過が急激に低下し架橋不足又は架橋不均一な状態となることはない。而して本発明では、1,2-ポリブタジエン樹脂100重量部又は之を一成分とするポリマーブレンド100重量部に対し、水酸化アルミニウムを150～350重量部の割合で充填するが、これは水酸化アルミニウムの充填量が150重量部未満であれば、水酸化アルミニウムによる可燃性樹脂の希釈効果が不充分であり、且つ水酸化アルミニウムの吸熱分解反応による水分の放出が不充分である上に、既述したように熱可塑性樹脂のポリマーブレンド体の場合は、特に可燃性樹脂分が燃焼時に溶解しても塊まり難く、溶解塊の成長阻害によりかえつて易焼性となる、つまり酸素との接触分解によつて溶解塊表面に生じた低分子化合物揮発気相で起こる燃焼が、溶解塊の成長巨大化に伴う酸素接触不足によつて途中で停止する現象がみられなくなつて易焼性となる傾向を生じるからであり、一方水酸化アルミニウムの充填量が350重量部を超える場合に

で比較的高い架橋度が得られるので特に有効であり、全発泡剤成分に対して約20重量%含まれることが好ましい。発泡剤の総部数は目的とする発泡倍率に見合つて可変であるが25部以内が適当である。尚、分解温度の調整のために適宜発泡助剤を添加してもよい。

一方、本発明において難燃性を付与する充填剤として特定使用される水酸化アルミニウムは、アルミニウムの原料物質として工業的に製造されているアルミナ・水和物を言い、例えば平均粒径20μ以下のギブサイト結晶構造を有するものが好適である。この水酸化アルミニウムは、200℃で分解して脱水されるが、この分解脱水反応は吸熱反応であつて、その総熱量は73.7 kcal/Al₂O₃モル (at 300℃) である。しかも、この水酸化アルミニウムは、他の充填剤に較べて紫外線の透過性が極めて良好であり、従つて1,2-ポリブタジエン樹脂100重量部に対して該水酸化アルミニウムを150重量部以上充填しても、他の充填剤の場合のように紫外線の散乱、

は、樹脂濃度が低すぎるため均一微細な気泡を有する実用的な発泡体を形成しないからである。難燃効果の点からみれば、水酸化アルミニウムの充填量は多いほど良いわけであるが、多くなると従つて発泡が困難となる傾向があり、再現性をもつて製造できる発泡倍率が低下して半硬質的な発泡体となるから、難燃効果、発泡倍率、軟質の度合、作業性等を総合的に勘案すれば、充填量を180～300重量部の範囲とするのがより適切である。亦、希釈効果の点からみれば、水酸化アルミニウムの粒度は細かいものほどよく、従つて前述したように平均粒径20μ以下のものが使用されるが、作業性を勘案すれば、あまり細か過ぎるものは不適であり、少なくとも約0.5μ以上のものであることが望ましい。

尚、場合によつては、水酸化アルミニウムの充填を容易にし、流動性を改良する意味で滑剤を添加してもよい。

本発明製造法によれば、以上の各成分よりなる混練組成物をカレンダーロール又は押出機に

供してシート状となし、これに紫外線を照射して1,2-ポリブタジエン樹脂を架橋する。紫外線の波長は、樹脂成分が1,2-ポリブタジエン樹脂単独の場合樹脂が感応し易い240～400m μ 、ポリマーブレンドの場合1,2-ポリブタジエン樹脂が感応し易く、ブレンドポリマーが劣化されることの無い254～400m μ でこれは市販の高圧水銀灯の主波長として容易に入手できるものである。紫外線強度は波長365m μ において約50～500W/m²の光を照射すれば20分以内で発泡に適した架橋度を得ることができる。而して、組成物の煮沸トルエン15時間後のゲル分率が10～75%となるように紫外線を調整照射する。

かくして紫外線架橋した後、発泡剤の分解温度以上、水酸化アルミニウムの分解温度である200℃以下で発泡膨張させ、常圧下で連続して発泡体を製造する。

得られた発泡体は、殊にブレンド樹脂が軟質で水酸化アルミニウムの充填量が少なく且つ発泡倍率が大きい場合には、主成分の1,2-ポリ

ブタジエン樹脂に起因して極めて柔軟性に富み、耐摩耗性、耐屈曲性がよく、圧縮永久歪、繰返し圧縮歪が小さいものであり、ポリエチレン等のオレフィン系樹脂に充填剤を配合して発泡させたものとは全く異なるゴム特性を有する。そして含有されている150～350重量部の水酸化アルミニウムによる樹脂の希釈効果と、該水酸化アルミニウムの吸熱分解反応による水の発生とが燃焼の移動を阻害するため、この発泡体の燃焼特性は後述の実施例にみられるように難燃性である。亦、この発泡体は、その実質の発泡倍率が20倍程度であつて、この種の発泡体としては最も高発泡倍率に属し、その軟質度は発泡倍率によつて異なるが発泡体の比重が0.3以下の場合に極めて柔軟性に富んだものとなる。更に、この発泡体は、配合組成からすれば加熱分解、燃焼時にハロゲン、燐などの有毒ガスを発生するものでなく、また使用時に可塑剤などのブリードがないため風合、感触が頗るよい。また1,2-ポリブタジエン樹脂あるいはブレンド

樹脂の化学的特性を利用すれば表面塗装や植毛加工などの装飾加工が可能であり、断熱保温、吸音などの特性をそなえた軟質建築材料となる。加えてこの発泡体は樹脂成分が40%以下であり、更に気孔率が高いことから、近年の石油資源の枯渇事情に即した省資源の立場からも有意義なものである。以下に本発明の実施例を記す。

実施例1～5

1,2-ポリブタジエン樹脂(商品名JSRRB820、日本合成ゴム(株)製)と水酸化アルミニウム、ベンゾフェノン、P、P'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、アゾジカルボンアミド系発泡剤を下表1の割合で配合し、表面温度85℃の二本ロールで均一に混練した後、カレンダーロールにより約1.0mm厚のシートを作成した。

該シートの両面30cmの距離より高圧水銀灯により6分間紫外線を照射し、1,2-ポリブタジエン樹脂を架橋させた後185℃の発泡浴で発泡させた。その結果を表1に示す。

表 1

| 実施例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 比較例 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1,2-ポリブタジエン樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 水酸化アルミニウム | 150 | 150 | 230 | 230 | 350 | 100 |
| ベンゾフェノン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| P-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド | 20 | — | 20 | — | 20 | 2 |
| アゾジカルボンアミド系発泡剤 | — | 15 | — | 15 | — | — |
| 見かけ密度(g/cc) | 0.121 | 0.103 | 0.168 | 0.204 | 0.240 | 0.094 |
| 倍率(100に対して) | 8.3 | 9.7 | 6.0 | 4.9 | 4.2 | 10.6 |
| 引張強さ(Kg/cm ²) | 2.37 | 1.98 | 2.15 | 1.75 | 1.47 | 1.87 |
| 伸び(%) | 85 | 98 | 60 | 76 | 65 | 110 |
| 圧縮強さ(Kg/cm ²) | 0.50 | 0.41 | 0.61 | 0.48 | 0.57 | 0.40 |
| 燃焼性(D635) | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 | 不燃性 | 可燃性 |
| 燃焼スピード(cm/min) | — | — | — | — | — | 15～20 |
| 消炎時間(See) | 12～16 | 13～18 | 5～10 | 6～12 | 2～6 | — |

但し、燃焼テストはASTM D635に準じて行つた。配合単位は重量部である。

実施例6～11

1,2-ポリブタジエン樹脂(RB810, RB820)、

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (UE634, UE631)、水酸化アルミニウム、ベンゾフェノン、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドrazilド、アゾジカルボンアミド系発泡剤を下表2の割合で配合し実施例1〜5と同様の方法により発泡体を得た。その結果を表2に示す。

表 2

| 実施例番号 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RB810 | 70 | 50 | 50 | — | — | — |
| RB820 | — | — | — | 50 | 50 | 30 |
| UE634 | 30 | 50 | 50 | — | — | — |
| UE631 | — | — | — | 50 | 50 | 70 |
| 水酸化アルミニウム | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ベンゾフェノン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| アゾジカルボンアミド系発泡剤 | — | — | 15 | — | 15 | — |
| P,P'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドrazilド | 20 | 20 | — | 20 | — | 20 |
| 見かけ密度 (g/cc) | 0.119 | 0.101 | 0.090 | 0.118 | 0.101 | 0.125 |
| 倍率 (1℃に対して) | 8.4 | 9.9 | 11.6 | 8.5 | 9.9 | 8.0 |
| 燃焼性 (D635) | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 | 自己消火性 |
| 消炎時間 (sec) | 12~16 | 13~18 | 15~20 | 10~15 | 12~16 | 10~14 |

但し、燃焼テストはASTM D635に準じて行

った。配合単位は重量部である。

比較例

1,2-ポリブタジエン樹脂 (商品名JSR RB820、日本合成ゴム(株)製) 100重量部、水酸化アルミニウム 100重量部、ベンゾフェノン 0.5重量部、P,P'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドrazilド 20重量部を配合し、実施例1〜5と同様にして発泡体を得た。その結果を前記表1に併記する。

尚、上記比較例に於て、水酸化アルミニウムの配合量を400重量部とした場合には、均一な発泡体を得られなかつた。